

DEGRADACIÓN ACELERADA DE MORTEROS EN MEDIOS AGRESIVOS ARTIFICIALES DE ORIGEN AGROPECUARIO

R. Antón¹, L. Pereira², E. Sánchez² y A. Moragues¹

¹Departamento de Construcción, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n,
28040 Madrid, España.

E-mail: ranton@caminos.upm.es y amoragues@caminos.upm.es

²Departamento de Ciencia y Tecnología Aplicada, E.U. de Ingenieros Técnicos Agrícolas, Universidad Politécnica de Madrid, Avda. de la Complutense s/n,
28040 Madrid, España.

E-mail: lisp@alumnos.upm.es y elvira.sanchez.espinosa@upm.es

RESUMEN

El presente trabajo pretende profundizar en el conocimiento de los mecanismos de degradación que se producen en la microestructura de la fase sólida de materiales empleados en la construcción de estructuras para uso agropecuario. El estudio se ha desarrollado con probetas de mortero de cemento CEM IV/B-V 32,5N sometidas a ensayos de degradación acelerada en medios agresivos artificiales. Las probetas se han sumergido en diferentes disoluciones, que contienen ácidos orgánicos con distinto pH. Las muestras se han caracterizado antes, durante y después del ensayo desde el punto de vista mecánico y microestructural. Los resultados obtenidos nos permiten identificar la agresividad que se desarrollaba en cada uno de los procesos de degradación en función del pH del medio y la composición del mismo, todo ello a fin de poder establecer el comportamiento en servicio del material.

ABSTRACT

The main objective of this paper is to increase the knowledge about degradation mechanisms of cement-based materials used in livestock facilities. The research was carried out in cement mortars made with CEM IV/B-V 32.5N, exposed to an accelerated degradation test in an aggressive artificial environment. The samples were immersed in solutions containing a mixture of organics acids with varying pH values. The microstructural and mechanical properties of the samples were characterized periodically. The results obtained showed the aggressiveness of each environment as function of pH value and composition of the environment. The final aim is to establish service-life behaviour of these materials.

PALABRAS CLAVE: Durabilidad, morteros de cemento, pH, ácidos orgánicos.

1. INTRODUCCIÓN

El purín de cerdo es un subproducto de las explotaciones ganaderas. Una forma de dar utilidad a este subproducto es utilizarlo como abono de los suelos agrícolas. Sin embargo el abonado excesivo de los suelos puede llevar al deterioro de los propios suelos, a contaminaciones de los cauces por lavado de los suelos o la contaminación de las aguas subterráneas [1]. Además, es necesario ajustarse a la demanda de abonado de los ciclos de los cultivos. Esto hace imprescindible su almacenamiento durante largos periodos. El almacenamiento en España suele hacerse en balsas construidas con fábrica de ladrillo y revestimiento de mortero o de hormigón en masa o armado. La falta de estanqueidad de estas balsas por la aparición de fisuras o por filtraciones constituye un

problema medio ambiental por las posibles contaminaciones de las aguas subterráneas y aguas de escorrentía. Además, en las explotaciones el purín se encuentra en contacto con otros elementos estructurales prefabricados de hormigón, tales como los suelos continuos o enrejillados. La degradación de estas estructuras, en especial de los suelos enrejillados, produce importantes pérdidas económicas ya que causan graves accidentes de los animales por colapso de los mismos [2].

El purín de cerdo utilizado en los ensayos es el resultado de la dilución del estiércol animal con las aguas de lavado de la explotación ganadera. Su composición es variable a lo largo del tiempo y químicamente compleja. Contiene compuestos minerales y orgánicos. Los principales compuestos

orgánicos son de tres grupos: ácidos orgánicos (acético, propiónico e isovalérico), compuestos nitrogenados (principalmente de tipo amoniacal) y distintas sales sulfhídricas procedentes de la urea. El resultado es un compuesto con un pH entre 7 y 8. La Instrucción Española de Hormigón Estructural [3] considera que las sustancias con pH superior a 6.5 no son agresivas. Sin embargo, datos de distintas investigaciones muestran que infraestructuras en contacto con esta sustancia, tanto morteros como hormigones, se deterioran sistemáticamente, produciendo pérdidas en su capacidad resistente [4]. Este hecho prueba que los procesos de degradación son determinados por la sinergia de diferentes factores. Algunos investigadores han intentado reproducir este proceso de degradación del hormigón en condiciones de laboratorio [5]. Han ensayado distintos tipos de cementos expuestos a ácidos orgánicos aislados con diferentes valores de pH o han analizado el mecanismo de alteración de la matriz de cemento producida por la mezcla de estos ácidos [6].

En este trabajo se presentan los resultados de la evolución del comportamiento resistente y microestructural de un mortero sometido a ensayos acelerados con distintos medios agresivos. Estos se han obtenido con mezclas de ácidos orgánicos a pH tamponado y mezclas de ácidos orgánicos con sales amoniacales, frecuentes en los subproductos agrícolas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales empleados

El estudio fue realizado con probetas de mortero de cemento tipo CEM IV/B-V 32.5N. La composición química y mineralógica se presenta en la tabla 1. Se fabricaron un total de 13 amasadas (39 muestras) de 40x40x160 mm, según la norma EN 196-1, con una relación agua/cemento 0,5 y arena/cemento de 3/1. Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y curadas en agua durante 28 días a $96 \pm 2\%$ HR y $20 \pm 2^\circ$ C. A continuación, 3 de las probetas fueron ensayadas como tiempo cero y con las restantes se procedió a colocarlas en sus respectivos medios.

Tabla 1. Composición mineralógica del cemento empleado en la investigación

Compuesto (% en peso)	CEM IV/B-V
SiO ₂	57.45
Al ₂ O ₃	7.4
Fe ₂ O ₃	3.5
CaO	26.05
MgO	1.24
SO ₃	1.26
K ₂ O	1.39
Cl	0.006

Los medios utilizados para el proceso de degradación acelerada fueron preparados en el laboratorio tomando como referencia compuestos presentes en los medios agresivos de origen agropecuario.

Se hicieron tres medios agresivos con pH 4.5, 6 y 8 con cantidades de ácido acético (CH₃COOH) de 16.8 g/L y ácido propiónico (CH₃CH₂COOH) de 20.8 g/L. La variación de pH se consiguió por adición de 5.6 y 20.4 g/L de hidróxido sódico (NaOH) en los dos primeros respectivamente y de 40.5 g/L de hidróxido amónico (NH₄OH) en el tercero. La composición de los medios se detalla en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de los medios agresivos empleados en el proceso de degradación

Composición (g/L)	pH del medio			
	4.5	6.0	8.0	12.5
A. Acético	16.8	16.8	16.8	-
A. Propiónico	20.8	20.8	20.8	-
Hidróxido sódico	5.6	19.4	-	-
Hidróxido amónico	-	-	40.5	-
Hidróxido cálcico	-	-	-	Saturada

Además, se preparó un medio control, disponiendo en una cubeta similar a las del proceso de degradación, una disolución de agua saturada con hidróxido cálcico (Ca(OH)₂).

2.2. Proceso experimental

Se dispusieron 16 litros de medio agresivo en cubetas de plástico, introduciendo 9 muestras en cada una de ellas. Cada una de las cubetas se mantuvo en condiciones de temperatura de laboratorio durante el tiempo del ensayo.

Después de 6, 12 y 18 de semanas, se extrajeron 3 probetas de cada medio. Destinando 2 de ellas a la realización de ensayos mecánicos y la tercera a la caracterización microestructural.

Los ensayos mecánicos de flexión y compresión fueron realizados en el Instituto Técnico de Materiales y Construcciones (INTEMAC) de acuerdo a la Norma Europea EN 196-1.

Se realizó un seguimiento del pH de las disoluciones agresivas y control, así como un seguimiento de la cantidad de ion calcio (Ca²⁺) encontrado en las mismas procedente de la lixiviación de compuestos de las muestras. La medida del pH se llevó a cabo directamente en las cubetas. El seguimiento del contenido del ion calcio (Ca²⁺) lixiviado se realizó mediante valoración complexométrica con AEDT en equipo de valoración automática Mettler Toledo DL50 Graphix, usando como detector una sonda fotométrica DP550.

Los ensayos de caracterización microestructural de las muestras fueron llevados a cabo mediante los siguientes ensayos: Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM) y Difracción de rayos-X (DRX).

El análisis de porosidad fue realizado por Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM) en un porosímetro Micromeritics Autopore IV 9500 que opera hasta una presión de 33,000 psi (228 MPa) y cubre un rango de diámetro de poro entre 175 y 0.006 μm . Cada probeta de 3-g aproximadamente, fue secada hasta peso constante a temperatura de 40°C con una precisión de ± 0.01 g. Posteriormente se desgasificó con una bomba de vacío. La intrusión de mercurio fue gradual y para cada condición de equilibrio se mantuvo la presión durante 10 segundos.

El análisis de difracción de rayos-X (DRX) fue realizado por el Instituto de Ciencias de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con un minuto de exposición y cátodo Cu K α . Las muestras se prepararon triturando, en molino de ágata automático, porciones extraídas de la zona atacada, después de un secado a 40° C.

3. RESULTADOS

3.1. Resistencias a compresión y flexión

Las figuras 1 y 2 muestran los resultados obtenidos de resistencias a flexión y compresión, respectivamente, en función del tiempo de exposición a la disolución agresiva.

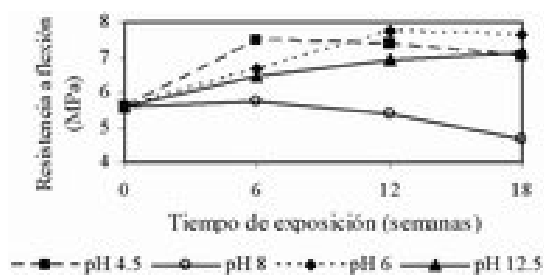


Figura 1. Evolución de las resistencias a flexión

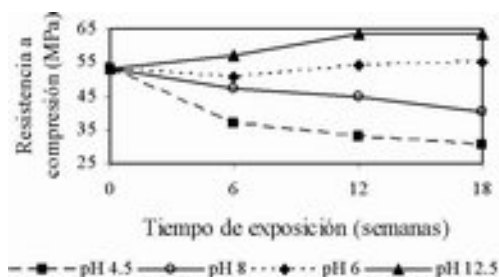


Figura 2. Evolución de las resistencias a compresión

Con los resultados obtenidos de resistencia a flexión y compresión, se realizó un análisis estadístico multifactorial ANOVA mediante el cual se puede afirmar que en flexión, se manifiesta una tendencia a incrementar o mantener la resistencia hasta la finalización del tiempo del ensayo en todos los medios agresivos, excepto en pH = 8 que presenta una pérdida de tensión del 16%, con un nivel de significación menor del 1%.

El ensayo control presenta un ligero y sostenido aumento de resistencia tanto en flexión como en compresión del 25% y 20% respectivamente, debido al incremento de hidratación del cemento y como resultado de las reacciones puzolánicas que tienen lugar por la existencia de cenizas volantes en su composición. El comportamiento a compresión presenta diferencias significativas entre los cuatro medios. Los medios de pH 4.5 y 8 presentan decrementos consistentes del 40% y 25% respectivamente. En el medio con pH = 6 la resistencia a compresión al finalizar el ensayo se mantiene con un valor similar a la resistencia inicial.

3.2. Determinación de ion calcio en las disoluciones agresivas

La figura 3 muestra los resultados obtenidos en la determinación de ion calcio (Ca^{2+}) en las disoluciones agresivas.

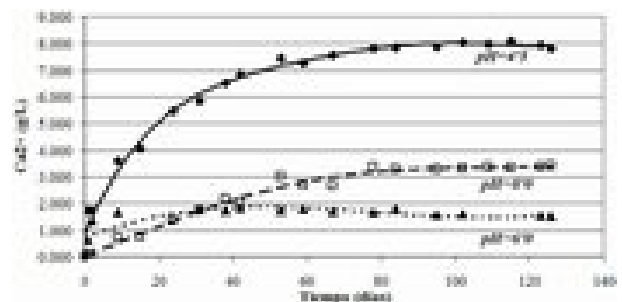


Figura 3. Evolución del ion Ca^{2+} en las disoluciones agresivas.

Se observa que las mayores lixiviaciones de ion calcio corresponden al pH = 4.5 seguidas de las de pH 8 y 6. Este resultado es coherente para el pH menor. La inversión que se produce en los otros dos pH, si bien ha sido ya documentada por otros investigadores [6, 7], no resulta sencilla de interpretar. En todas las figuras se observa un tiempo de exposición a partir del cual se estabiliza la concentración de ion calcio en el medio agresivo. El tiempo varía según el medio agresivo considerado. Siendo en el pH = 4.5 de 80 días y de 50 y 10 días a pH 8 y 6 respectivamente.

3.3. Porosimetría de Intrusión de Mercurio

Las distribuciones porosas de las muestras atacadas se refieren a las zonas externas de las probetas ensayadas. Es en esta zona en donde se producen los intercambios

iónicos y potenciales procesos de disolución/precipitación propiciados por la variación de concentración local de los distintos iones presentes.

Las figuras 5, 6 y 7 presentan la variación de la distribución porosa, de las muestras estudiadas, para los distintos pH en función del tiempo de exposición.

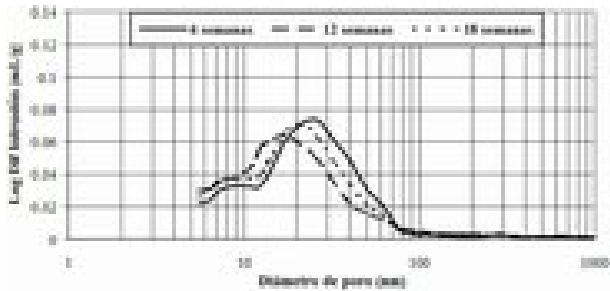


Figura 5. Distribución porosa de las muestras atacadas a pH = 4.5

En la figura 5 se observa un desplazamiento hacia poros más pequeños en las primeras edades que se invierte a medida que avanza el ataque.

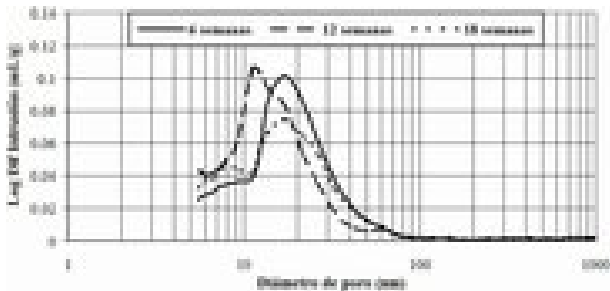


Figura 6. Distribución porosa de las muestras atacadas a pH = 6.0

La figura 6 presenta variaciones en la distribución porosa más significativas de las producidas en pH = 4.5. Puede indicar un proceso en dos fases, en la primera destaca la reducción del tamaño de poro medio y en la segunda una reducción significativa de la porosidad total con tamaño de poro muy similar al inicial. Todo esto es coherente con el pequeño grado de lixiviación de ion calcio obtenido en estas disoluciones.

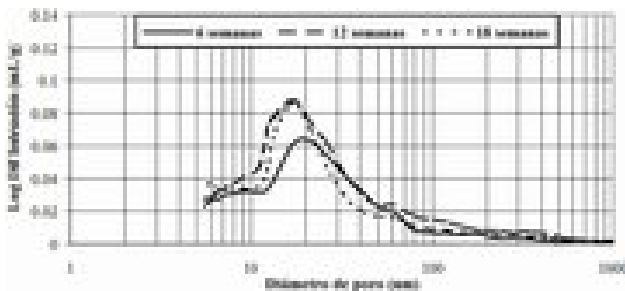


Figura 7. Distribución porosa de las muestras atacadas a pH = 8.0

La figura 7 presenta un comportamiento diferente a los anteriores. Entre las semanas 6 y 12 se observa un aumento significativo de porosidad con ligeras reducciones de tamaño de poro. Esta distribución no se modifica entre las semanas 12 y 18.

3.4. Difracción de Rayos X

Las muestras analizadas por DRX corresponden a zonas atacadas de la probeta de ensayo.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran los resultados de los difractogramas obtenidos a distinto pH. Dichos análisis identificaron cuarzo (SiO_2) como fase principal. El resto de las bandas encontradas se han asignado a los siguientes compuestos: P (portlandita) - Ca(OH)_2 , G (yeso) - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E (ettringita) - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$, C (calcita) - CaCO_3 , y U = cemento sin hidratar.

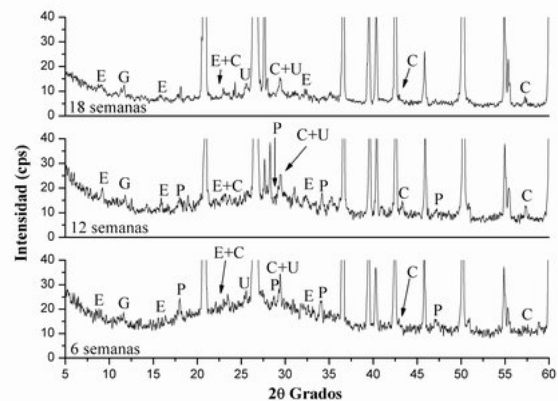


Figura 8. Difractogramas de las muestras de análisis atacadas a pH=4.5

El difractograma recogido en la figura 8 muestra una reducción de los picos asignados a la portlandita. Presenta una desaparición total de esta a las 18 semanas de ensayo. Se observa también un aumento de la intensidad de los picos asignados al yeso en detrimento a los correspondientes a ettringita.

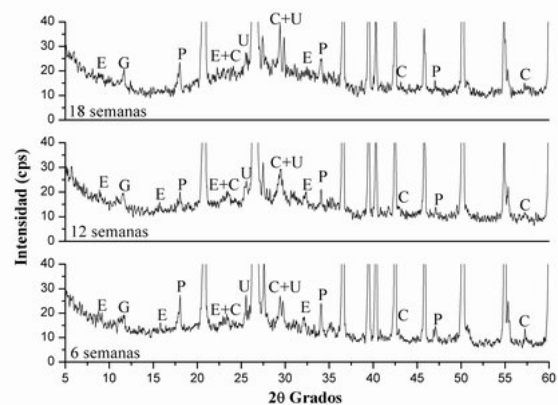


Figura 9. Difractogramas de las muestras de análisis atacadas a pH=6

Para pH = 6 (figura 9) el difractograma no presenta variaciones en los picos correspondientes a la portlandita. La única variación significativa es una reducción en el contenido de ettringita a medida que avanza el ataque.

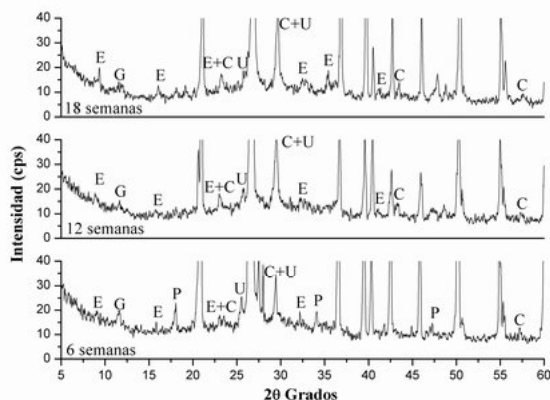


Figura 10. Difractogramas de las muestras de análisis atacadas a pH=8

En el medio de pH = 8 (figura 10) se pone de manifiesto una rápida desaparición de la portlandita, ya desde las 12 semanas se ensayo. En este caso el aumento del pico de ettringita es mas significativo que en caso anteriores.

4. DISCUSIÓN

El comportamiento mecánico en compresión del material es compatible con los resultados encontrados para la lixiviación de ion calcio en los diferentes medios agresivos. Presentando la misma tendencia que la encontrada para la lixiviación este ion. El comportamiento resistente puede ser justificado por la reducción de la relación Ca/Si en los silicatos hidratados. Esta pérdida de tensión sería mayor a mayores pérdidas de ion calcio.

El comportamiento a flexión no sigue las mismas tendencias que a compresión. Presenta pérdidas significativas de resistencia a pH = 8. Si atendemos a la importancia de la presencia de microfisuras [8] en este comportamiento mecánico, podría justificarse la reducción de resistencia a pH = 8 por la microfisuración generada por el aumento de ettringita observada en los análisis de rayos-X para este medio.

Las curvas de disolución de calcio en los tres medios muestran, como cabría esperar, que el medio más agresivo es el de menor pH (pH = 4.5). Sin embargo el efecto se invierte entre los pH 6 y 8. Tanto el medio de pH = 8 como el de pH = 4.5 son disoluciones tamponadas, por lo que su agresividad frente a medios básicos es potencialmente mayor. Sin embargo, esto por si solo no puede justificar la poca agresividad observada

en el medio de pH = 6. Si atendemos a que el mecanismo de transporte de iones se realiza por difusión y este intercambio se paraliza los pocos días de iniciado el ataque en este medio, debemos interpretar que las diferencias de concentraciones exterior-interiores son muy pequeñas. Por el contrario los análisis de rayos-X de este medio no muestran variaciones significativas de portlandita, lo que determina, en la disolución de los poros del mortero, una saturación del ion calcio. Una posible justificación para el comportamiento observado, sería que no se produce un contacto directo entre estas dos disoluciones. Consideración que avalaría propuestas de otros autores en el sentido de la formación de una capa protectora que impide, en [5, 6] el periodo de ataque estudiado, el avance de la degradación.

Los cambios observados en la distribución porosa de los distintos medios muestran, de forma general, un desplazamiento hacia tamaño de poro menor. Este hecho parece reflejar la formación de capas de precipitación generadas por el proceso de intercambio iónico en las capas exteriores del mortero. El avance del ataque y el distinto nivel de agresividad del mismo pueden determinar la posibilidad de disolución de dichos compuestos que permitirían el avance del proceso de degradación.

Cabe destacar que a pH = 6, durante el periodo de ataque estudiado, no se observa el avance de la degradación, puesto que no se observan los cambios en la microestructura que justificarían el proceso de disolución.

Todas las muestras estudiadas presentan cambios en su microestructura hasta que se alcanza el equilibrio de concentraciones de ion calcio con el medio agresivo. Este equilibrio se alcanza en tiempos diferentes para los distintos medios estudiados.

Las muestras atacadas a pH = 4.5 presentan un agotamiento de portlandita a las últimas edades de exposición. Este compuesto se conserva en las muestras atacadas a pH = 6 y únicamente se observa a las primeras edades en las muestras atacadas a pH = 8.

Por otra parte, la ettringita es un compuesto que está presente desde las primeras edades estudiadas en todos los medios. Si bien, en pH = 4.5 se reduce su contenido a medida que avanza el ataque. Este hecho puede ser producido por la acidez del medio que da lugar a la inestabilización de este compuesto y posterior formación de yeso.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se observa que la velocidad de deterioro del material, propiciado por el medio empleado, no depende exclusivamente del pH utilizado.

Siendo esta variable importante en el proceso de degradación, no es definitoria para la clasificación del ambiente agresivo.

- El comportamiento mecánico a compresión está determinado por la pérdida de ion calcio que determina la alteración de la relación del Ca/Si en gel y produce pérdidas de resistencia significativas. A flexión es más importantes la generación de microfisuras generadas por la precipitación de compuestos expansivos.
- El nivel de agresividad del medio depende del pH de la disolución, si no hay otros iones agresivos. La presencia de iones de amonio determina un aumento de la agresividad y un cambio en el mecanismo de degradación.
- En el pH = 6 la escasa agresividad del medio, parece venir determinada por la importancia de los procesos de precipitación que protegen al material de la degradación.
- En todos los medios se alcanza un equilibrio en el intercambio de iones entre la matriz y el medio agresivo, si bien la edad varía para los diferentes medios. Una vez alcanzado el equilibrio iónico los resultados de rayos-X muestran una estabilización de los compuestos de la matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto N° BIA2006-15188-C03-03) por el soporte financiero prestado. Así como al Instituto Técnico de Materiales y Construcciones (INTEMAC) por la ayuda prestada en la realización de los ensayos mecánicos.

REFERENCIAS

- [1] Daudén, D.Q. and VERA, M.V., *Pig slurry application and irrigation effects on nitrate leaching in Mediterranean soil lysimeters*, Journal of Environmental Quality 33 6, 2004.
- [2] Calleja, J., *The aggressive agents for concrete in agricultural livestock and agroalimentary industries. IVth. Int. Symposium Concrete for a Sustainable Agriculture, -Agro, -Aqua and Community Applications Proceeding*, San Lorenzo de El Escorial, Madrid, pp. 139-152, 2005.
- [3] MOPU, *Instrucción de Hormigón Estructural*. EHE, Ministerio de Fomento, Madrid, Spain, 1999.
- [4] De Belie, N., et al, *Durability of building materials and components in the agricultural environment Par III: Concrete Structures*, Journal of Agricultural Engineering Research 76 3-16, 2000.
- [5] Bertron A., et al. *Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: Chemical and mineralogical characterization*, *Cement and Concrete Research* Vol. (35), 155-166, 2005.
- [6] Bertron A., et al., *Accelerated test of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect*. *Cement and Concrete Research*; Vol. (34), 1823-1835, 2004.
- [7] I. Segura, et al., *Determinación de perfiles de descalcificación en morteros mediante ensayos destructivos y no destructivos*, *Actas de las Primeras Jornadas de Edificación*, Valencia, España, 2005 pp. 1017-1024. ISBN: 84-9705-821-6
- [8] Sánchez; E. et al., *Resistance and microstructure evolution of fly ash cement mortar pastes submerged in pig slurry*. *Cement and Concrete Research*. Doi : 10.1016/j.cemconres. 2007.09.021., 2007.